



Espacenet

Bibliographic data: JP 9503245 (T)

FIBER GLASS SIZING COMPOSITIONS, SIZED GLASS FIBERS AND METHODS OF USING THE SAME

Publication date: 1997-03-31

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:
 - **international:** C03C25/10; C03C25/26; C03C25/36; C08J5/08; (IPC1-7): C03C25/02; C08J5/08
 - **European:** C03C25/26; C03C25/36; C08J5/08

Application number: JP19950510378T 19940922

Priority number (s): WO1994US10757 19940922; US19930127202 19930927

Also published as:

- WO 9509133 (A1)
- JP 3058916 (B2)
- ES 2103609 (T3)
- EP 0721433 (A1)
- EP 0721433 (B1)
- [more](#)

Abstract not available for JP 9503245 (T)

Abstract of corresponding document: WO 9509133 (A1)

An aqueous glass fiber sizing composition is provided which enhances the whiteness and provides high wet-out and wet-through to composites prepared using glass fiber having the sizing composition of the present invention applied thereto. When used to reinforce a thermosetting polymeric material, the glass fibers sized with this composition provide a composite having a more uniform surface with reduced marring by fiber prominence fiber read-through, waviness, warpage or clumping. The composition includes a nonionic emulsion of a urethane modified epoxy thermosetting copolymer; a self reacting crosslinking polymer selected from a vinyl acetate polymer, polyester, acrylic polymer and mixtures thereof; a thermoplastic polymer; at least one organo functional silane coupling agent; filler lubricant; and water in an amount sufficient for applying the sizing composition to at least one glass fiber.

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.22; 92p

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平9-503245

(43) 公表日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 J 5/08		7310-4F	C 0 8 J 5/08
C 0 3 C 25/02		2102-4G	C 0 3 C 25/02 N

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願平7-510378	(71) 出願人	ビービージー インダストリーズ インコーポレーテッド
(86) (22) 出願日	平成6年(1994)9月22日		アメリカ合衆国、15272 ペンシルベニア州、ピッツバーグ、ワン ビービージー プレース (番地なし)
(85) 翻訳文提出日	平成8年(1996)3月26日	(72) 発明者	クレット、マイケル ウォルター
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 4 / 1 0 7 5 7		アメリカ合衆国、15237 ペンシルベニア州、ピッツバーグ、ストリームサイド ドライブ 8199
(87) 国際公開番号	W O 9 5 / 0 9 1 3 3	(72) 発明者	モリス、スティープン ジョン
(87) 国際公開日	平成7年(1995)4月6日		アメリカ合衆国、16229 ペンシルベニア州、フリーポート、サーバーロード 1351
(31) 優先権主張番号	0 8 / 1 2 7 , 2 0 2	(74) 代理人	弁理士 朝日奈 宗太 (外2名)
(32) 優先日	1993年9月27日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
(81) 指定国	EP (A T , B E , C H , D E , D K , E S , F R , G B , G R , I E , I T , L U , M C , N L , P T , S E) , C A , J P		

(54) 【発明の名称】 ファイバガラスサイジング組成物、サイズされたガラスファイバおよびそれらの使用方法

(57) 【要約】

白さを強め、本発明のサイジング組成物の塗布されたガラスファイバを用いて作製された複合材に高ウェットアウトおよびウェットスルーを付与する水性ガラスファイバ用サイジング組成物を提供する。熱硬化性ポリマー材料を強化するために用いたとき、前記組成物でサイズされたガラスファイバは、より一様な表面を有する複合材に、低減されたファイバの突出、ファイバのリードスルー、波むら、反りまたは凝集による損傷を付与する。該組成物は、ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマー；ビニルアセテートポリマー、ポリエステル、アクリルポリマーおよびそれらの混合物から選択された自己反応性架橋性コポリマー；熱可塑性ポリマー；少なくとも1つのオルガノ官能性シランカップリング剤；充填潤滑剤；ならびに該サイジング組成物を少なくとも1つのガラスファイバに塗布するために充分な量の水からなる。

【特許請求の範囲】

1. 熱硬化性ポリマーを強化する際に用いる少なくとも1つのガラスファイバのための水性サイジング組成物であって、

(a) 非イオン性ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマー；

(b) ビニルアセテートポリマー、ポリエステル、アクリルポリマーおよびそれらの混合物から選択される自己反応性架橋性ポリマー；

(c) 熱可塑性ポリマー；

(d) オルガノ官能性シランカップリング剤；

(e) ファイバ用潤滑剤；ならびに

(f) 該サイジング組成物の少なくとも1つのガラスファイバへの塗布のために十分な量の水からなる組成物。

2. ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマーが水性エマルジョン中に存在する請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

3. ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマーが、(1)ビスフェノールA、ビスフェノールF、エポキシノボラックおよびノボラッククレゾールからなる群より選択される化合物と(2)イソシアネート官能性プレポリマーとの反応性生成物であるエポキシ部分を有する主鎖からなる請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

4. イソシアネート官能性プレポリマーが、(1)モノー、ジーまたはポリヒドロキシ官能性ポリエステルお

よびモノー、ジーまたはポリヒドロキシ官能性ポリエーテルからなる群より選択されるポリマーと(2)モノーまたはジイソシアネートとの反応生成物である請求の範囲第3項記載の水性サイジング組成物。

5. イソシアネート官能性プレポリマーを形成する反応生成物のモノイソシアネートがフェニルイソシアネートである請求の範囲第4項記載の水性サイジング組成物。

6. イソシアネート官能性プレポリマーを形成する反応生成物のジイソシアネートがトルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートおよびイソフ

オロンジイソシアネートよりなる群から選択される請求の範囲第4項記載の水性サイジング組成物。

7. ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマーが約175～約760のエポキシド当量重さを有する請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

8. ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマーが、非水性基準で、前記水性サイジング組成物の約20～約50重量%である請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

9. 自己反応性架橋性ポリマーが、非水性基準で、前記水性サイジング組成物の約30～約60重量%である請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

10. 非水性基準で、ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマー対自己反応性架橋性ポリマーの比が重量で約1:4～約3:1である請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

11. 自己反応性架橋性ポリマーがn-メチロールアクリ

ルアミドビニルアセテートコポリマーである請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

12. 熱可塑性ポリマーが、非水性基準で、前記水性サイジング組成物の約5～約20重量%である請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

13. 熱可塑性ポリマーが、ビニルアセテート-エチレンコポリマー、ポリビニルピロリドン、アクリルホモポリマーおよびポリビニルアセテートホモポリマーよりなる群から選択される請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

14. オルガノ官能性シランカップリング剤が、エポキシ、ビニル、アクリレート、メタクリレートおよびアミノよりなる群から選択される官能基を有する請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

15. オルガノ官能性シランカップリング剤が α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシランおよびそれらの混合物よりなる群から選択される請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

16. オルガノ官能性シランカップリング剤が、非水性基準で、前記サイジング組成物の約1～約8重量%である請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

17. γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが、非水性基準で、前記水性サイジング組成物の約0.5～約7.5重量%を構成し、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランが前記サイジング組成物の約0.5～約7.5重量%を構成する請求の範囲第15項記載の水性サイジング組成物。

18. 潤滑剤が、脂肪酸のアミン塩、アルキルイミダゾリン誘導体、酸可溶化脂肪酸アミドおよび酸可溶化ポリ不飽和脂肪酸アミドよりなる群から選択される請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

19. 潤滑剤が、脂肪酸とポリエチレンイミンとの縮合物およびアミド置換ポリエチレンイミンよりなる群から選択される請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

20. 潤滑剤が、非水性基準で、前記サイジング組成物の約0.5～約3.0重量%である請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

21. 水性サイジング組成物が約6～約20重量%固形分を有する請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

22. さらに、水性サイジング組成物に約3～約6.5のpHを付与するために有機炭化水素酸からなる請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

23. さらに、可塑剤からなる請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

24. 可塑剤が、ポリエチレングリコール、フタレート、トリメリテートおよびアジペートよりなる群から選択される請求の範囲第23項記載の水性サイジング組成物。

25. 可塑剤が非水性基準で、前記水性サイジング組成物の約0.5～約4重量%である請求の範囲第23項記載の水性サイジング組成物。

26. 熱硬化性ポリマーを強化する際に用いる少なくとも1つのガラスファイバのための水性サイジング組成物

であって、

(a) 非イオン性ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマー；

(b) ビニルアセテートポリマー、アクリルポリマーおよびそれらの混合物よ

りなる群から選択される自己反応性架橋性ポリマー；

非水性基準でウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマー対該自己反応性架橋性ポリマーの重量比が約1：4～3：1である；

(c) 約5～約20重量%の熱可塑性ポリマー；

(d) 非水性基準で、約1～8重量%の少なくとも1つのオルガノ官能性シランカップリング剤；

(e) 非水性基準で、約0.5～約3.0重量%のファイバ用潤滑剤；ならびに

(f) 該水性サイジング組成物に約6～約20重量%の固形分を付与するに充分な量の水からなる組成物。

27. 請求の範囲第1項記載のサイジング組成物の乾燥した残渣を有するガラスファイバ。

28. 請求の範囲第27項記載のガラスファイバを有するガラスファイバ強化重合物。

29. 強化された熱硬化性ポリマーが、ポリエステル、ビニルエステル、エポキシ樹脂およびアルキド樹脂よりなる群から選択される請求の範囲第28項記載のガラスファイバ強化重合物。

30. 熱硬化性ポリマーのための強化材を作製する方法であって、改良された強度を有する強化材が

(a) 水性サイジング組成物を、複数のガラスファイバのそれぞれの表面の少なくとも一部に塗布し、該水

性サイジング組成物が

(1) 非イオン性ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマー；

(2) ビニルアセテートポリマー、ポリエステル、アクリルポリマーおよびそれらの混合物から選択される自己架橋性ポリマー；

(3) 熱可塑性ポリマー；

(4) オルガノ官能性シランカップリング剤；

(5) ファイバ用潤滑剤；

(6) 該サイジング組成物の少なくとも1つのガラスファイバへの塗布に十分な量の水からなる；ついで

(b) 熱硬化性ポリマーのための強化材を形成するために前記ガラスファイバを乾燥させることからなる方法。

【発明の詳細な説明】

ファイバガラスサイジング組成物、
サイズされたガラスファイバおよびそれらの使用方法

技術分野

本発明はガラスファイバのサイジングとして塗布されうる組成物に関し、とくに、熱硬化性ポリマーを強化するために用いられ、ガラスファイバに塗布される水性サイジング組成物に関する。

背景技術

ポリマー材料に向上した強度および補強を付与するためにガラスファイバを用いることは公知の技術である。ガラスファイバは、一般的に、正確な金属性デバイスまたはブッシング中の小さいオリフィスの先端から速い速度で溶融したガラスを引出すことにより製造される。形成工程、つづく機械的工程および処理工程の際、ガラスファイバは互いの、および加工設備との接触により碎かれるかもしれない（すなわち、相互繊維化作用（interfilamentization）として公知である）。これら碎かれたガラスファイバ（ファズ（fuzz））は加工設備上に蓄積し、および／または該ガラスファイバが添加されるポリマー物品上に所望しない不均一な表面をつくるかもしれない。

ガラスファイバを相互繊維化作用による摩耗から保護するために、形成工程の際にサイジング組成物を該ガラスファイバの表面に塗布する。典型的なサイジング組成

物は、フィルム形成剤、潤滑剤、カップリング剤および乳化剤などの成分を含む。一般的に、サイジング組成物は、引出し工程につづいて、および形成パッケージ（forming package）上での複数の連続ストランドの集束に先立ってガラスファイバに塗布される。該形成パッケージは、水分を除去し、かつ前記サイジング組成物を硬化するために乾燥される。

市販のもので利用できるガラスファイバ、ピーピージー インダストリーズ インコーポレーテッド（PPG Industries Inc.）（ペンシルベニア州、ピッツバーグ）社製の製品番号5528を、ポリウレタン縮合物（condensate）くり返

し単位をもつモノマー；自己反応性架橋性（self-reaction crosslinking）コポリマー；少なくとも1つのオルガノシランカップリング剤；潤滑剤；乳化剤およびポリビニルピロリドンなどの他のフィルム形成剤から形成されうるエポキシ化熱可塑性コポリマーを有する水性サイジング組成物で処理する。該サイジングは良好な潤滑性、強度および切断性（choppability）を有する成形ポリマー製品中に組み込まれうる、ならびに容易に顔料化（pigmented）されうる低ファズ（low fuzz）ガラスファイバーを作り出すが、該サイジングのガラスファイバへの塗布方法は難しいかもしれない。

ガラスファイバは、ビーピージー インダストリーズから市販されており利用可能であるXMC（登録商標）およびHMC（登録商標）などの高強度ガラスファイバ強化成形複合材を形成するために、シートモールディングパウンド（「SMC」）、バルクモールディングコンパウンド（「BMC」）、シックモールディングコンパ

ウンド（「TMC」）工程および他の工程を通じて、ポリマー材料に組み込まれうる。前記工程の詳細はUSP-4,338,234および4,341,877に記載されており、参照としてここに組み入れられる。これら方法により製造された複合材（composites）はその後、従来からの成形操作において用いられうる。

前記方法により製造された材料から形成された成形品の強度は、ある程度、前記ポリマーとファイバガラスとの接触の度合に依存している。ポリマー材料による各々のガラスファイバの全表面の本質的に完全な包み込み（encapsulation）をうるための、ポリマーマトリックス材料のガラスファイバ塊（mass）中での流動性の基準は、「ウェットアウト（wet-out）」といわれる。この初期工程の際にウェットアウトが不完全であると、その後の工程ならびに最終成形品の成形および表面特性が悪影響を受けるかもしれない。ポリマー材料とファイバガラスとの接触の度合の他の基準は「ウェットスルー（wet-through）」または「ジャックストロー（jackstraw）」であり、これは前記ポリマー材料がガラスファイバの塊の内部に浸透する（penetrate）速度に関連する。

前記に述べたような成形工程において、高度のウェットアウト、ウェットスルーおよび低いシートロフト (sheet loft) を有するのが望ましい。その後の工程に望ましい別の特性は、成形材料の大きなロールを製造する際中にポリマー樹脂が食み出る (squeeze-out) および折り重なる (telescoping) を防ぐことにある。また、前記工程により製造された材料から形成された物品

が、ファイバの突出 (prominence)、ファイバのリードスルー (read-through)、波むら (waviness)、反り (warpage) または凝集 (clumping) により損じることのない、本質的に一様な、好ましくは白い表面を有することも望ましい。

発明の概要

本発明は、熱硬化性ポリマーを強化するために用いられたときに、高ウェットアウト、ウェットスルーおよび白さを付与するために少なくとも1つのガラスファイバに容易に塗布されうる水性サイジング組成物を提供することにより、従来のサイジング組成物の多くの欠点を克服する。また、本発明のサイジング組成物は、低いファイバの突出および前記のような他の利点を有する物品を製造するために、その後の工程の際に、ポリマー樹脂の低い食み出し (squeeze-out) を提供する。

本発明の一面は、少なくとも1つのガラスファイバのための水性サイジング組成物であって、(a) 非イオン性ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマー；(b) ビニルアセテートポリマー、ポリエステル、アクリルポリマーおよびこれらの混合物よりなる群から選択される自己反応性架橋性 (self-reacting crosslinking) ポリマー；熱可塑性ポリマー；オルガノ官能性シランカップリング剤；ファイバ用潤滑剤 (fiber lubricant)；ならびに少なくとも1つのガラスファイバに該サイジング組成物を塗布するに十分な量の水からなる水性サイジング剤である。

本発明の別の一面は、改良された強度を有する強化材

の製造方法にある。前記水性サイジング組成物は複数のガラスファイバのそれぞれの表面の少なくとも一部に塗布され、ついで乾燥されて熱硬化性ポリマー用強

化材を形成する。

好ましい態様の開示

本発明の水性サイジング組成物は、該サイジング組成物のストランドへの塗布の際に、改良された加工性（すなわちその後の工程および成形操作の際においても改良されたバインダ塗布能力（binder application efficiency））を有するガラスファイバストランドを提供する。その後の成形操作の際、該サイジング組成物はガラスファイバに強められた白さ、ウェットーアウトおよびウェットースルー特性を提供する。本発明のサイジング組成物はポリマー樹脂が、成形材料の大きいロールで製造の際に食み出すことおよび折り重なることを防ぐ。本発明のサイジング組成物で処理したガラスファイバを組み込んだ熱硬化性ポリマー材料から形成された物品は、改良された強度および低減された傷、すなわちファイバの突出、ファイバのリードスルー、波むら、反りまたは凝集を有する、より一様な表面を有する。

本発明の水性サイジング組成物は、好ましくは水性エマルジョンまたは分散液の形で存在する非イオン性ウレタン変性エポキシ熱硬化性ポリマーからなる。一般的に、該非イオン性ウレタン変性エポキシ熱硬化性ポリマーは、約175～約760のエポキシド当量重さ（equivalent weight）を有し、かつ好ましくは有機溶媒を含まない水ベースエマルジョンの約50～約99重量%、

より好ましくは約60重量%を構成する。

好ましくは、前記非イオン性ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマーは、（1）ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、エポキシノボラック、およびノボラッククレゾールよりなる群から選択される化合物と（2）イソシアネート官能性プレポリマーとの反応生成物であるエポキシ部分（moieties）を有する主鎖を有する。適切なビスフェノール-A化合物の制限されない例は、エピーレズ（Epi-Rez）CMD 35201であり、シェル ケミカル社（Shell Chemical Co.）（テキサス州、ヒューストン）から市販されており利用可能である。適切なエポキシノボラックおよびビスフェノール-F材料の制限されない例は、それぞれW55-5003およびEPN862であり、これらもそれぞれシェル ケミ

カル社から市販されており利用可能である。適切なノボラッククレゾール材料の例は、チバーガイギー社 (Ciba-Geigy) (ノースキャロライナ州、グリーンズボロ) およびダウ ケミカル社 (Dow Chemical Co.) (ミシガン州、ミッドランド) から市販されているものが利用可能である。

前記イソシアネート官能性プレポリマーは、たとえば、(1) モノー、ジーマたはポリーヒドロキシ官能性ポリエステルおよびモノー、ジーマたはポリーヒドロキシ官能性ポリエーテルよりなる群から選択されるポリマーと (2) モノーまたはジイソシアネートとの反応生成物であってもよい。適切なイソシアネート官能性プレポリマーの非制限的な例は、フェニルイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシア

ネートおよびイソホロンジイソシアネートである。

ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマーの非イオン性エマルジョンの現在での好ましい例はエピーレズ (Epi-Rez) C M D W 6 0 - 5 5 2 0 であり、シェール ケミカル社から市販されており利用可能なものである。該材料は540のエポキシ当量重さおよび60重量%固形分を有するウレタン変性エポキシ樹脂の非イオン性水性分散液である。該分散液はチキソトロピックであり、かつ有機溶剤を含まない。C M D W 6 0 - 5 5 2 0 はエポキシ官能基部 (functionality) およびヒドロキシ官能基部の両方を通じて硬化しうる。前記分散液は、ブルックフィールド モデル (Brookfield Model) R V T の5番スピンドルを用いて10 r p m で測定したとき、25℃で約12,000センチポイズの粘度を有する。該分散液は約9.21 b / g a l の密度、約2ミクロンの平均粒径、約4.0のp H および20℃で約20 m m H g より低い蒸気圧を有する。

現在のところ好ましいものとして、前記非イオン性ウレタン変性エポキシ熱硬化性樹脂は非水性基準でサイジング組成物の約20～約50重量%、より好ましくは約28～約35重量%を構成する。当業者であれば、1つまたは複数の非イオン性ウレタン変性エポキシ熱硬化性樹脂もしくはそれらのエマルジョンを本発明の精神および範囲と調和させて用いることができることは理解できよう。

また、本発明の水性サイジング組成物は、ビニルアセテートポリマー、ポリエ

ステル、アクリルポリマーおよびそれらの混合物よりなる群から選択される自己反応性

架橋性ポリマーを含む。自己反応性架橋性ポリマーとは、ガラスファイバのサイジング組成物の塗布の際およびその前に一般的に直面する条件で、好ましくは架橋を促進する触媒または他の材料を添加することなく自己反応または架橋するものである。好ましい自己反応性架橋性ポリマーの非制限的な例は、スターチ アンド ケミカル社 (National Starch and Chemical Co.) (ニュージャージー州、ブリッジウォーター) から市販されており利用可能なエマルジョンであるレジン (登録商標)

(Resyn®) 25-2828、ならびにそれぞれエイチ ビー フラー社 (H.B.Fuller Co.) (ミネソタ州、セントポール) から市販されており利用可能なPN 3451FおよびPN-3700Pに含まれるようなn-メチロールアクリルアミド ビニルアセテート コポリマーである。レジン (登録商標) 25-2828は約52重量%のn-メチロールアクリルアミド ビニルアセテート コポリマーからなる水性エマルジョンである。該エマルジョンは、約4.2のpH、約1.0ミクロンの平均粒径を有し、粒子はアニオン性の電荷を有する。該エマルジョンの粘度はブルックフィールド モデル RVFを用い、20rpmおよび70°Fで3番スピンドルを用いて測定したところ、約5800センチポイズである。該エマルジョンの密度は72°Fで約9.2lb/galである。

適切な自己反応性架橋性ポリマーの他の非制限的な例は、メラニンホルムアルデヒド型架橋剤およびポリビニルアセテート、架橋ポリビニルアセテートおよびn-メチルアクリルアミド (それぞれフランクリン インタ

ーナショナル社 (Franklin International) (オハイオ州、コロンバス) から市販されており利用可能なデュラセット (Duracet) 680または681など)、架橋アクリル性 (フランクリン社から市販されており利用可能なデュラセット (Duracet) 627など) および自己架橋性ポリビニルアセテート (エイチ ビー

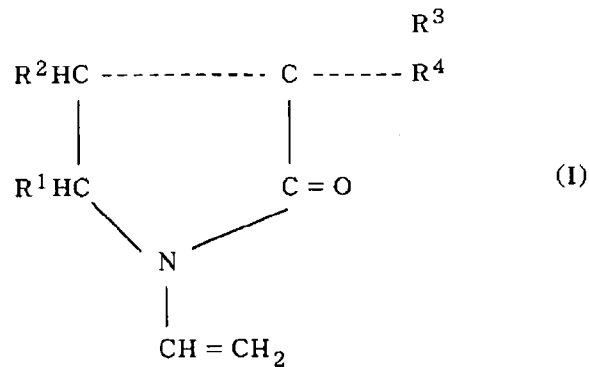
フラー社から市販されており利用可能なPN-3154Fなど；エアプロダクツアンドケミカルズ社（Air products and Chemicals Co.）（ペンシルベニア州、アレントン）から市販されており、利用可能なビナック（Vinac）810L；ならびにそれぞれフランクリン社から市販されており利用可能なデュラセット622、640および680など）。適切な自己反応性架橋性ポリエステルの非制限的な例は、スチポール（Stypol）044-7009、044-5028、040-5108および044-5056であり、それぞれクックコンポジッツアンドポリマーズ社（Cook Composites and Polymers）（ウィスコンシン州、ワシントン）から市販されており利用可能である。

前記自己反応性架橋性ポリマーは、非水性基準で、サイジング組成物の約30～約60重量%、より好ましくは約40～約50重量%を構成する。好ましくは、ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマー対自己反応性架橋性ポリマーの非水性基準での比は重量で約1：4～約3：1である。

また、本発明のサイジング組成物は、熱可塑性ポリマー、好ましくは、ビニルアセテート-エチレンコポリマー、ポリビニルピロリドン、アクリルホモポリマーお

よびポリビニルアセテートホモポリマーから選択される。現在のところ好ましいものとして熱可塑性ポリマーはエアプロダクツ社から市販されており利用可能なエアフレックス（Airflex）300などのビニルアセテート-エチレンコポリマーの水性エマルジョンである。エアフレックス300は約55重量%固形分および約1800～約2700センチポイズの粘度を有する白いエマルジョンである。該エマルジョンは0.5重量%の遊離ビニルアセテートモノマーおよび約4.5～約5.0aphを有する。該エマルジョンの密度は約8.8～約9.0lb./galである。

本発明のサイジング組成物中で用いられうる適切なポリビニルピロリドンは、式（I）



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立してハロゲンまたは低級アルキル基から選択されうる)で表されうるモノマーの付加重合によりえられるあらゆるホモポリマーを含む。そのようなモノマーの例は、ここに参照として組み込まれる米国特許第4,518,653号明細書中に記載されているようなN-ビニル-2-ピロリドンを含む。適切なポリビニルピロリドンの例は、そ

れぞれアイエスピー ケミカルズ社 (ISP Chemicals) (ニュージャージー州、ウェイン) から市販されており利用可能であるK-15、K-30、K-60およびK-90を含む。適切な熱可塑性ポリマーの他の例はアクリル酸、アクリレートおよびメタクリレートのコポリマーならびにスチレンを含む。

好ましくは、前記熱可塑性ポリマーは、非水性基準で、サイジング組成物の約5〜約20重量%、より好ましくは約12〜約16%を構成する。複数の熱可塑性ポリマーまたはコポリマーは所望するならばサイジング組成物中に含まれてよい。

本発明のサイジング組成物は、少なくとも1つのオルガノ官能性シランカップリング剤、および好ましくは2つのオルガノ官能性シランカップリング剤の混合物からなる。該オルガノ官能性シランカップリング剤は、該化合物上にエポキシ、ビニル、アクリレート、メタクリレートまたはアミノ基などの遊離ラジカル重合しうる反応性部分を有する。現在のところ好ましいものとして、オルガノ官能性シランカップリング剤は γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランおよび γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの混合物である。本発明の水性サイジング組成物中での使用に適切な γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシ

シランは、ユニオン カーバイド コーポレーション (Union Carbide Corporation) (コネティカット州、ダンペリー) から市販されており利用可能である A-174 である。適切な γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランは、これもユニオン カーバイド コーポレーションから市販されており

利用可能な A-187 である。適切なオルガノ官能性シランカップリング剤の別の例は、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランである。本発明の水性サイジング組成物中での使用に適したオルガノ官能性シランの他の例は、前記の開示に鑑みると当業者にとっては自明であろう。また、当業者であれば、本発明の精神および範囲と調和させて 1 つ、2 つまたは 2 つ以上のオルガノ官能性シランカップリング剤を用いてもよいことが理解できよう。

前記オルガノ官能性シランカップリング剤は、非水性基準でサイジング組成物の約 1 ～ 約 8 重量%を構成してよい。好ましくは、該サイジング組成物は、非水性基準で、約 0.5 ～ 約 7.5 重量%の γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランおよび約 0.5 ～ 約 7.5 重量%の γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランからなる。より好ましくは、非水性基準で、約 2.8 重量%の γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランおよび約 1.0 重量%の γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランをサイジング組成物に含む。

前記ファイバ用潤滑剤は、ファイバ間の相互繊維化作用による摩耗を低減するいかなるカチオン性、非イオン性またはアニオン性ガラスファイバ用潤滑剤であってもよい。現在のところ好ましいものとしては、前記ファイバ用潤滑剤は脂肪酸のアミン塩、アルキルイミダゾリン誘導体、酸可溶化脂肪酸アミドおよび酸可溶化ポリ不飽和脂肪酸アミドから選択される。適切な酸可溶化脂肪酸アミドの例はステアリン酸アミドである。適切な脂肪酸アミドは飽和または不飽和であつてもよく、かつ炭素数

4 ～ 24 の酸基を有する。適切なアルキルイミダゾリン誘導体の例は、脂肪酸とポリアルキレンポリアミンとの反応により形成されうるアルキル-N-アミドアルキルイミダゾリンを含む。適切な脂肪酸アミン塩潤滑剤は炭素数 12 ～ 22 の

脂肪酸部分を有してよい。該塩を形成するために有用なアミンは窒素原子に付加した原子数1～22のアルキル基を有する3級アミンである。

より好ましいのは、脂肪酸とポリエチレンイミンの縮合物およびアミド置換ポリエチレンイミンから選択されるファイバガラス用潤滑剤である。好ましいファイバ用潤滑剤の例は、ヘンケル コーポレーション (Henkel Corporation) (イリノイ州、カンカキー) から市販されており利用可能な、部分的にアミド化 (amidated) されたポリエチレンイミンであるエメリー (Emery) 6717である。適切なエメリーファイバ用潤滑剤の他の例は、6760および4046Dと示される製品である。好ましくは、該ファイバ用潤滑剤は、非水性基準で、サイジング組成物の約0.5～約3.0重量%を構成する。より好ましくは、該ファイバ用潤滑剤は、非水性基準で、サイジング組成物の約1.4重量%を構成する。

前記水性サイジング組成物は、さらに、約3～約6.5のpHを有する水性サイジング組成物を提供するに充分な量の有機炭化水素からなってもよい。本発明での使用に適切な有機炭化水素酸の非制限的な例は、モノーおよびポリーカルボン酸ならびにそれらの酸無水物、たとえば酢酸、蟻酸、プロピオン酸、カプロン酸、乳酸、安息香酸、ビルビン酸、蔞酸、マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、メタクリル酸ならびにそれらの混合物を含

む。

代わりになるべき実施態様において、前記サイジング組成物は水性—または非水性ベース可塑剤を含んでもよい。適切な水性ベース過疎剤の例は、ユニオンカーバイド社 (Union Carbide Co.) (コネティカット州、ダンペリー) から市販されており利用可能なポリエチレングリコールであるカーボワックス (Carbowax) 400である。適切な非水性ベース可塑剤の例は、ジブチルフタレートなどのフタレート；トリオクチルトリメリテートなどのトリメリテート；およびジオクチルアジペートなどのアジペートを含む。可塑剤の量は、非水性基準で、サイジング組成物の約0.5～約4重量%を構成する。

水 (好ましくはイオンを除去した) は、少なくとも1つのガラスファイバへのサイジング組成物の塗布に対して充分な量で、該サイジング組成物中に含まれて

よい。好ましくは、固形分の重量％は水性サイジング組成物の約6～約20重量％である。非水性成分基準の重量％において非水性成分の総量は一般的に約100％に等しい。水を含む重量基準で、成分の総量も約100％である。

本発明の水性サイジング組成物は、当業者に公知のあらゆる適切な方法により調製されうる。好ましくは、別々のタンク中でそれぞれの成分を脱イオン水中に希釈し、ついで主混合タンク中で他の成分と組み合わせる前によく混合する。（複数の）オルガノ官能性シランカップリング剤は水の存在下で有機炭化水素酸との反応により少なくとも一部が加水分解されてもよい。あらかじめ混合した構成成分のそれぞれを主混合タンクに加えた

後、サイジング組成物に約6～約20重量％の総固形分含量を提供するために十分な水を添加する。

本発明の水性サイジング剤は当業者に公知のあらゆるタイプの繊維状になりうる（fiberizable）ガラス組成物に塗布してよい。適切な繊維状になりうるガラス組成物の非排他的な例は、「E-ガラス」、「621-ガラス」、「A-ガラス」、「C-ガラス」、「S-ガラス」およびそれらの低級遊離フッ素およびまたはホウ素誘導体を含む。前記水性サイジング組成物は、該水性サイジング剤をつくり出すローラタイプのアプリケーターを備えたブッシングから放出されている（enamating）それぞれのガラスファイバストランドの少なくとも一部と接触させることにより、または当業者に公知の何らかの方法により塗布されてよい。

サイジング組成物がそこに塗布されたファイバは、複数のファイバのストランドを形成するために互いに合わせられてよい。該ストランドは回転しているコレット（collet）上に位置する形成パッケージ上に巻きつけられうる。該形成パッケージを前記コレットから取りはずし、ついで乾燥した前記水性サイジング組成物の残渣をその上に有するガラスファイバストランドを製造するためにオープン中で乾燥させてよい。乾燥温度は前記サイジング組成物中の固形分の割合、該サイジング組成物の成分およびガラスファイバのタイプなどの変化に依存するだろう。該サイジング組成物は、ガラスおよび乾燥したサイジング組成物の総重量にもとづいて、ストランド上に約0.8～約2.2重量％の乾燥したサイジング組

成物を有するガラスファイバストランドを提供する。該

ストランドを前記形成パッケージから移動させ、ついでロービングを形成するために複数の他のストランドと組み合わせてもよい。該ロービングは、あらゆる当業者により所望されるように熱硬化性ポリマーを強化するために、連続ストランド、織(woven)ガラスファイバストランドマットまたはチョップドガラスファイバの形で用いられてよい。

そこに塗布された本発明のサイジング組成物を有するガラスファイバは、ポリエステル、ビニルエステル、エポキシ、アルキド樹脂およびウレタンに限らず、あらゆる熱硬化性ポリマーを強化するために用いてよい。適切な熱硬化性ポリマーの例は、アシュランド ケミカルインコーポレーテッド(Ashland Chemical Inc.) (オハイオ州、コロンバス) から市販されており利用可能なクラス(class) AのSMC配合物であるフェイス アルファ(Phase Alpha) ポリエステル樹脂システム(アロポール(Aropol) 50405); ユニオン カーバイド社から市販されており利用可能な構造材用(structural) SMC適用であるライチホルド(Reichhold) ポリエステルシステム; およびアシュランド ケミカル社から市販されており利用可能な顔料適用であるアロポール(Aropol) 7030 低収縮ポリエステル樹脂システムを含む。

そこに塗布された本発明のサイジング組成物を有するガラスストランドから製造されるロービングは、前記SMC工程などのあらゆる成形工程で用いられうる。SMC工程での使用のために、一般的に、ガラスストランドは約1インチ〜約2インチの長さに切断され、前記のよ

うに熱硬化性ポリマー材料の第1層上に分布させる。熱硬化性ポリマー材料の第2層はチョップドガラスファイバおよび熱硬化性ポリマー材料の第1層上に位置し、ついで該ガラスファイバとポリマー材料とを徹底的に混合するために圧搾(squeezed)させる。所望により、ガラスファイバまたはポリマー材料の付加的な互いの違いの層を加えてよい。当業者に公知の顔料および他の添加剤を前記熱硬化性ポリマー層に含んでよい。

本発明を以下の特定の非制限的な例により説明する。

実施例 1

本発明の水性サイジング組成物を形成するために表 1 に示す量でそれぞれの成分を混合することにより水性サイジング組成物を調製した。

表 1

成 分	水性サイジング組成物 100 ガロンあたりの 成分の重量 (LB)
エポキシ熱硬化性コポリマーの非イオン性 エマルジョン (CMD W60-5520)	50.32
N-メチロールアクリルアミドビニルアセテート コポリマー エマルジョン (レジン (登録商標) 25-2828)	87.10
ビニルアセテート-エチレン コポリマー エマルジョン (エアフレックス 300)	24.22
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (A-174)	2.60
γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (A-187)	0.98
部分的アミド化ポリエチレンイミン (エマリー 6717)	1.30
酢 酸	0.63
脱イオン水	41.5 ガロン

前記水性サイジング組成物を以下の手順にしたがって調製した。20 ガロンの水を 0.631 b. の酢酸および 2.601 b. の γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (A-174) を含む従来からの混合タンク中に組み入れ、ついでエッペンバッハ (Eppenbach) 混合器を用いて激しく攪拌し、均一な溶液を形成した。該溶液に、攪拌しながら 0.981 b. の γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (A-187) を添加した。1.301 b. の量のファイバ用潤滑剤 (エマリー 6717) を 2.5 ガロンの熱水 (約 120~140°F) とあらかじめ混合し、オルガノシランカップリング剤溶液に添加した。該混合液に、50.321 b. の CMD W60-5520 とあらかじめ混合した 6 ガロンの水；87.101 b. のレジン (登録商標) 25-2828 とあらかじめ混合した 10 ガロンの水；およびエアフレックス 300 とあらかじめ混合した 3

ガロンの水を添加した。えられる水性サイジング組成物は約11.0重量%固形分および約4.5のpHを有した。

前記サイジング組成物を、空気および水スプレーによる従来の冷却および熱調節の後、従来のローラタイプのアプリケーターを用いて形成中のK-18 ガラスファイバストランドに塗布した。それぞれの形成パッケージを約260〜約300°Fの温度で約2〜15時間乾燥させ、その上に約0.8〜約2.2重量%の乾燥したサイジングを有するガラスストランドを形成した。乾燥後、該形成パッケージをクリール上に据え付け、ロービングに変えた。

本発明のサイジング組成物で処理したガラスファイバ

ストランドを有するロービング（実施例1）；ビーピージー インダストリーズ

インコーポレーテッドから市販されており利用可能な5509ロービング（比較例A）および5528ロービング（比較例B）のサンプル；同じくオーエナーコーニング ファイバガラス コーポレーション（Owens-Corning Fiberglas Corp.）（オハイオ州、トレド）から市販されており利用可能なOC 980、OC 973およびOC 433のサイズされたガラスファイバ（それぞれ比較例C〜E）；ならびにビトロテックスーサーティンティード社（Vitrex-Certain Teed）から市販されており利用可能なVCT 243のサイズされたガラスファイバを評価し、重量%での強熱減量（LOI）、アセトン抽出割合およびエンドカウント（end count）を求めた。これらのテストの結果を表2に示す。

さらに、前記サンプルのそれぞれを用い、様々な熱硬化性ポリマーでシートモールディングコンパウンド（SMC）複合材を製造した。複合材のサンプルを1000psiで2分間成形し、16"×16"×0.100"のプラーク（plaques）を作製した。それぞれの試料をASTM法（Method）D-3039により引張り強度；ASTM法D-790により曲げ強度および曲げモジュラス；ノッチ付アイゾット衝撃強さ（notched Izod impact strength）ならびにガラスの重量割合について評価した。表3はフェイス アルファ ポリエステル樹脂システム（クラスAのSMC配合物）を用いて形成した複合材の、30重量%のガラス含量、60メガセンチポイズの粘度、18oz/sq. ft. のシート重量およ

び

20 ft/min のライン速度での結果を示す。表4は該フェイス アルファ ポリエステル樹脂システムで調製したパネルのコンピュータ化された表面分析の結果を示す。テストは、アシュランド ケミカル社から市販されており利用可能なロリア (商標) (LORIAM) 表面分析器を用いて行なった。それぞれのテストパネルの表面の100平方インチスキャン (scan) を、パネル表面の波むらを決定するアシュランド指数 (Ashland Index)、ファイバのリードスルーを決定するロリア (LORIAM) (商標) DOI、および未塗装ミカン肌 (unpainted Orange Peel)、パネル表面の波むらの他の評価のために評価した。表4に報告されたそれぞれの結果は、それぞれのサンプルの2つのテストパネルについて行なったテストの結果の平均である。

表5は、ライチホールド ポリエステルシステム (構造材用 SMC 適用) を用いて50重量%のガラス含有量、7メガセンチポイズの粘度、シート重量 14 oz/sq. ft および 20 ft/min のライン速度で形成した複合材の結果を示す。表6は、アロポール 7030 低収縮ポリエステル樹脂システム (顔料用 SMC 適用) を用いて27重量%のガラス含有量、12メガセンチポイズの粘度、シート重量 16 oz/sq. ft および 20 ft/min のライン速度で形成した複合材の結果を示す。また、表6は、80.7の較正基準を用いてハンター (Hunter) D25-PC2 比色計 (colorimeter) で評価したロービングパッケージおよびパネルの白さ指数 (whiteness index) テストの結果を示す。

表 2

	実施例 1	比 較 例					
		A	B	C	D	E	F
強 熱 減 量 (%)	1.95	2.15	—	2.05	1.95	2.10	2.25
アセトン抽出 配合 (%)	52	27	—	31	50	75	72
エンドカウント	61	46	—	48	62	54	50

表 3

フェイス アルファ ポリエステル樹脂システム

	実施例 1	比 較 例					
		A	B	C	D	E	F
ウェットー スルー (%)	85	95	—	95	85	—	—
ウェットーアウト (%)	95	95	—	95	95	—	—
シートロフト(in) (圧縮なし (no compaction) - 20分後)	0.135	0.190	—	0.195	0.130	—	—
引 張 り 強 度 (ksi)	12.4	10.7	—	11.7	12.8	—	—
曲 げ 強 度 (ksi)	25.2	24.9	—	24.4	25.9	—	—
曲げモジュラス (MMsi)	1.41	1.48	—	1.47	1.44	—	—
アイゾット衝撃 (ft lb./m)	14.7	19.1	—	17.0	15.9	—	—
ガラス含有量 (重量%)	26.8	28.0	—	27.9	28.2	—	—

表 4

ロリア（商標）表面物性

	実施例 1	比 較 例					
		A	B	C	D	E	F
アシュランド指数	78	82	—	88	96	—	—
ロリア（商標）DOI	92	94	—	92	92	—	—
ミカン肌 （未塗装）	9.0	9.3	—	9.0	9.1	—	—

表 5

ライチホールド ポリエステル システム

	実施例 1	比 較 例					
		A	B	C	D	E	F
引張り強度 （Ksi）	22.1	18.5	—	—	22.8	—	20.5
曲げ強度 （ksi）	42.1	39.3	—	—	41.2	—	40.3
曲げモジュラス （MMsi）	1.95	2.01	—	—	2.07	—	1.83
アイゾット衝撃 （ft lb/m）	24.2	27.7	—	—	25.2	—	24.6
ガラス含有量 （重量％）	50.5	51.0	—	—	51.0	—	51.0

表 6

アロポール 7030 低収縮ポリエステル樹脂システム

		実施例 1	比較例					
			A	B	C	D	E	F
引張り強度 (Ksi)		9.3	—	—	—	8.8	8.5	8.9
曲げ強度 (ksi)		19.9	—	—	—	17.1	20.5	19.7
曲げモジュラス (MMsi)		1.29	—	—	—	1.23	1.31	1.32
アイゾット衝撃 (ft lb/in)		7.1	—	—	—	8.3	6.6	7.7
ガラス含有量 (重量%)		27.1	—	—	—	26.9	26.9	27.1
白さ 指数	ロービング パッケージ	41.2	21.8	20.5	—	18.2	—	—
	パネル	66.0	—	—	—	61.5	63.7	65.5

表 3 に示すように、本発明のサイジングを用いるガラスファイバの SMC 成形複合材（実施例 1）は、伝統的なクラス A の SMC ロービングを用いる複合材のものよりもわずかに高い機械的特性を有する。また、本発明のサイジングは、伝統的なクラス A の SMC ロービングを用いて調製される複合材に比べて同等（comparable）のウェットアウトおよびウェットスルーならびに低い繊維の突出を有する成形複合材を提供する。本発明の実施例 1 の白さ指数は評価した比較例のいずれのものよりもかなりすぐれている。顔料を該複合材に含むとき、強められた白さにより強化材をより容易に隠すことができる。この利点は、たとえば衛生服およびバスケットボー

ルのバックボードなどの物品に対して大いに有用である。

実施例 2

代わりになるべき実施態様において、水性サイジング組成物（実施例 2）を本発明にしたがって調製し、5528 ロービングを処理するために用いたものと同

様の数個の水性サイジング組成物（比較例G～L）と比較した。実施例2および比較例G～Lのそれぞれの配合を表7に示す。成分PN-3166-Cはエポキシ化極性熱可塑性コポリマー、すなわちエイチ ビー フラー 社から市販されており利用可能なエポキシ化ポリビニルアセテートの水性エマルジョンである。表7に列挙されているサイジング配合物をそれぞれの約10～約15ガロンを調製した。それぞれのサイジング配合物を約15重量%固形分となるよう脱イオン水で希釈した。

表 7
成分の重量（水性サイジングのガロン当りのグラム）

成 分	実施例2	比 較 例					
		G	H	I	J	K	L
CMD W60-5520	284	-	-	-	-	-	-
PN-3166-C	-	460	448	404	394	345	276
レジン（登録商標） 25-2828	609	460	448.3	518	505	575	460
PVP K-30	49.4	49.4	49.4	49	62	49.4	39.5
A-174	16	16	16	16	16	16	12.8
A-187	6	6	6	6	6	6	4.8
エメリー 6717	8	8	8	8	8	8	6.4
カーボワックス 400	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	10
酢 酸	3	3	3	3	3	3	3

本発明のサイジング組成物および他の配合物のそれぞれ（比較例G～L）を、空気および水スプレーによる従来の冷却および熱調節の後、形成中のK-18ガラスファイバストランドに、従来のロールタイプのアプリケーターで塗布した。それぞれの形成パッケージを約285°Fの温度で約10時間乾燥させ、その上に約0.8～約2.2重量%の乾燥したサイジングを有するガラスストランドを形成する。乾燥後、それぞれの形成パッケージをクリール上に設置し、ロービングに変え、255°Fで1.5時間の後処理をした。

本発明のサイジング組成物で処理したガラスファイバストランドを有するロービング（実施例2）および比較例G～Lを評価して重量%での強熱減量（LOI）およびアセトン抽出割合を求めた。これらテストの結果を表8に示す。

表 8

成 分	実施例2	比 較 例					
		G	H	I	J	K	L
強熱減量 (%)	1.98	2.03	1.8	1.96	1.8	2.14	1.5
アセトン抽出割合 (%)	48	67.6	63	62	62	63	62

さらに、前記サンプルのそれぞれを用いて、様々な熱硬化性ポリマーとから前記実施例1に示す方法でシートモールディングコンパウンド (SMC) 複合材を作製した。表9は、前記実施例1に示す方法でフェイス アルファ ポリエステル樹脂システムを用いて形成した複合材の初期および最終のウェットスルー、ウェットアウトおよび引張り強度の結果を示す。表10は、前記実

施例1に示す方法でライチホールド ポリエステルシステムを用いて形成した複合材の結果を示す。

表 9

フェイス アルファ ポリエステル樹脂システム

成 分	実施例2	比 較 例					
		G	H	I	J	K	L
初期ウェットスルー (%)	6	10	15	10	8	12	10
最終ウェットスルー (%)	75	70	75	75	70	70	70
ウェットアウト (%)	98	97	100	97	94	98	96
引張り強度 (ksi)	11.8	12	10.4	12.0	12.6	13.2	12.1

表 10

フェイス アルファ ポリエステル樹脂システム

成 分	実施例2	比 較 例					
		G	H	I	J	K	L
初期ウェットー スルー (%)	12	20	18	20	18	—	—
最終ウェットー スルー (%)	84	75	75	80	75	—	—
ウェットーアウト (%)	98	95	95	94	95	—	—
引張り強度 (ksi)	12.7	13.8	13	14	12.7	—	—

本発明の水性サイジング組成物は、低ファズ、高ウェットーアウトおよびウェットースルー性能ならびに強められた白さを有するガラスファイバストランドを作製する。熱硬化性ポリマーの強化材として組み込まれたとき、そこに本発明のサイジング組成物が塗布されたガラスファイバは、成形材料の大きなロールでの製造の際に、ポリマー樹脂が食み出す、および折り重なるのを防

ぐ。本発明のサイジング組成物を用いて作製した材料から形成される物品は、ファイバの突出、ファイバのリードスルー、波むら、反りまたは凝集による減ぜられた損傷を有する本質的に均一な表面を有する。

前記実施態様を、該実施態様の広い発明的概念から離れることなく、変更することができるのが当業者にとって価値があるだろう。したがって、本発明は記載された特定の実施態様に制限されないが、添付された請求の範囲に規定されるような発明の精神および範囲内の改良を含むと意味とする。

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1995年3月10日

【補正内容】

請求の範囲

1. 熱硬化性ポリマーを強化する際に用いる少なくとも1つのガラスファイバのための水性サイジング組成物であって、

(a) 非イオン性ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマー；

(b) ビニルアセテートポリマー、ポリエステル、アクリルポリマーおよびそれらの混合物から選択される自己反応性架橋性ポリマー；

(c) 熱可塑性ポリマー；

(d) オルガノ官能性シランカップリング剤；

(e) ファイバ用潤滑剤；ならびに

(f) 該サイジング組成物の少なくとも1つのガラスファイバへの塗布のために充分な量の水からなる組成物。

2. ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマーが水性エマルジョン中に存在する請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

3. ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマーが約175～約760のエポキシド当量重さを有する請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

4. ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマーが、非水性基準で、前記水性サイジング組成物の約20～約50重量％である請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

5. 自己反応性架橋性ポリマーが、非水性基準で、前記水性サイジング組成物の約30～約60重量％である

請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

6. 非水性基準で、ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマー対自己反応性架橋性ポリマーの比が重量で約1：4～約3：1である請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

7. 自己反応性架橋性ポリマーがn-メチロールアクリルアミドビニルアセテ-

トコポリマーである請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

8. 熱可塑性ポリマーが、非水性基準で、前記水性サイジング組成物の約5～約20重量%である請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

9. 熱可塑性ポリマーが、ビニルアセテート-エチレンコポリマー、ポリビニルピロリドン、アクリルホモポリマーおよびポリビニルアセテートホモポリマーよりなる群から選択される請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

10. オルガノ官能性シランカップリング剤が、エボキシ、ビニル、アクリレート、メタクリレートおよびアミノよりなる群から選択される官能基を有する請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

11. オルガノ官能性シランカップリング剤がγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランおよびそれらの混合物よりなる群から選択される請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

12. オルガノ官能性シランカップリング剤が、非水性基準で、前記サイジング組成物の約1～約8重量%である請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

13. γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが、非水性基準で、前記水性サイジング組成物の約0.5～約7.5重量%を構成し、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランが前記サイジング組成物の約0.5～約7.5重量%を構成する請求の範囲第15項記載の水性サイジング組成物。

14. 潤滑剤が、脂肪酸のアミン塩、アルキルイミダゾリン誘導体、酸可溶化脂肪酸アミドおよび酸可溶化ポリ不飽和脂肪酸アミドよりなる群から選択される請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

15. 潤滑剤が、脂肪酸とポリエチレンイミンとの縮合物およびアミド置換ポリエチレンイミンよりなる群から選択される請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

16. 潤滑剤が、非水性基準で、前記サイジング組成物の約0.5～約3.0重量%である請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

17. 水性サイジング組成物が約6～約20重量%固形分を有する請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

18. さらに、水性サイジング組成物に約3～約6.5のpHを付与するために有機炭化水素酸からなる請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

19. さらに、可塑剤からなる請求の範囲第1項記載の水性サイジング組成物。

20. 可塑剤が、ポリエチレングリコール、フタレート、トリメリテートおよびアジベートよりなる群から選択される請求の範囲第23項記載の水性サイジング組成物。

物。

21. 可塑剤が非水性基準で、前記水性サイジング組成物の約0.5～約4重量%である請求の範囲第23項記載の水性サイジング組成物。

22. 熱硬化性ポリマーを強化する際に用いる少なくとも1つのガラスファイバのための水性サイジング組成物であって、

(a) 非イオン性ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマー；

(b) ビニルアセテートポリマー、アクリルポリマーおよびそれらの混合物よりなる群から選択される自己反応性架橋性ポリマー；

非水性基準でウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマー对该自己反応性架橋性ポリマーの重量比が約1:4～3:1である；

(c) 約5～約20重量%の熱可塑性ポリマー；

(d) 非水性基準で、約1～8重量%の少なくとも1つのオルガノ官能性シランカップリング剤；

(e) 非水性基準で、約0.5～約3.0重量%のファイバ用潤滑剤；ならびに

(f) 該水性サイジング組成物に約6～約20重量%の固形分を付与するに充分な量の水からなる組成物。

23. 請求の範囲第1項記載のサイジング組成物の乾燥した残渣を有するガラスファイバ。

24. 請求の範囲第27項記載のガラスファイバを有するガラスファイバ強化重合物。

25. 強化された熱硬化性ポリマーが、ポリエステル、ビニルエステル、エポキシ

樹脂およびアルキド樹脂より

なる群から選択される請求の範囲第28項記載のガラスファイバ強化重合物。

26. 熱硬化性ポリマーのための強化材を作製する方法であって、改良された強度を有する強化材が

(a) 水性サイジング組成物を、複数のガラスファイバのそれぞれの表面の少なくとも一部に塗布し、該水性サイジング組成物が

(1) 非イオン性ウレタン変性エポキシ熱硬化性コポリマー；

(2) ビニルアセテートポリマー、ポリエステル、アクリルポリマーおよびそれらの混合物から選択される自己架橋性ポリマー；

(3) 熱可塑性ポリマー；

(4) オルガノ官能性シランカップリング剤；

(5) ファイバ用潤滑剤；

(6) 該サイジング組成物の少なくとも1つのガラスファイバへの塗布に十分な量の水からなる；ついで

(b) 熱硬化性ポリマーのための強化材を形成するために前記ガラスファイバを乾燥させることからなる方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.
PCT/US 94/10757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C03C25/02 C08J5/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 637 956 (DAS) 20 January 1987 see column 2, line 57 - column 3, line 23 see column 5, line 48 - line 62 see column 6, line 8 - line 40 see column 6, line 53 - column 7, line 26 see column 10, line 8 - line 68 see column 12, line 34 - line 46	1,2, 8-10, 12-30
Y	---	3-7,11
Y	EP,A,0 201 691 (PPG INDUSTRIES) 20 November 1986 see column 6, line 25 - column 7, line 48 ---	3-7
Y	US,A,3 935 344 (HAGGERTY) 27 January 1976 see claims -----	11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "B" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 January 1995

Date of mailing of the international search report

12.01.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bonne], L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Appl. No.

PCT/US 94/10757

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4637956	20-01-87	US-A- 4745028	17-05-88
EP-A-0201691	20-11-86	US-A- 4615946	07-10-86
		CA-A- 1243559	25-10-88
		JP-B- 5007336	28-01-93
		JP-A- 61256947	14-11-86
US-A-3935344	27-01-76	AU-B- 470937	01-04-76
		AU-A- 3222971	15-02-73
		BE-A- 774039	17-04-72
		DE-A- 2150974	20-04-72
		FR-A,B 2110469	02-06-72
		GB-A- 1357029	19-06-74
		NL-A- 7114041	18-04-72
		SE-B- 397062	17-10-77